

W 300 7 - 0 1 0 B

**RECORDING MATERIAL**

**Patent number:** JP1053892  
**Publication date:** 1989-03-01  
**Inventor:** SATOMURA MASATO; HIRANO TSUMORU; IGARASHI AKIRA  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** **B41M5/155; B41M5/30; B41M5/155; B41M5/30;** (IPC1-7): B41M5/12; B41M5/18  
**- european:**  
**Application number:** JP19870211156 19870825  
**Priority number(s):** JP19870211156 19870825

Report a data error here

**Abstract of JP1053892**

**PURPOSE:**To enhance color forming properties, raw preservability and stability of developed color images, by producing a recording material by providing, on a base, a recording layer for forming a color through the contact of a colorless dye with a particulate high molecular compound serving as an electron- acceptive compound. **CONSTITUTION:**A coating liquid comprising a colorless dye, a particulate high molecular compound and a binder blended with each other is applied to a base such as a raw paper, a woodfree paper and a transparent plastic film, followed by drying to provide a coloring layer, thereby producing a recording material. The colorless dye may be a triphenylmethane phthalide compound, a fluoran compound, a phenothiazine compound or the like. The particulate high molecular compound can be synthesized by, for example, copolymerization of an electron- acceptive compound having an addition-polymerizable group with other monomer, and preferably has a particle diameter of not more than 3µm, particularly, not more than 1.5µm.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-53892

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/12  
5/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7915-2H  
B-6956-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 記録材料

⑯ 特 願 昭62-211156

⑰ 出 願 昭62(1987)8月25日

⑱ 発 明 者 里 村 正 人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 平 野 積 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑱ 発 明 者 五 十 嵐 明 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会  
社内  
⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

明 細 書

1. 発明の名称 記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に、無色染料が電子受容性化合物と接触して着色する現象を利用した記録層が設けられた記録材料に於て、電子受容性化合物が微粒子状の高分子化合物である事を特徴とする記録材料

(2) 高分子化合物からなる保護層を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の記録材料

(3) 電子受容性化合物が乳化分散されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の記録材料

(4) 支持体が透明支持体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の記録材料

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

本発明は記録材料に関し、特に発色性、生保存性、および発色画像の安定性を向上させた記録材

料に関する。

(従来技術)

無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱記録紙等として既によく知られている。たとえば英国特許2140449、米国特許4480052、同4436920、特公昭60-23922、特開昭57-179836、同60-123556、同60-123557などに詳しい。

記録材料の具備すべき性能は、(1)発色濃度および発色感度が十分であること、(2)発色体の堅牢性が十分であること、(3)S/N比が高いこと、(4)用いられている素材が安全性に充分配慮されていること、などである。

近年記録システムの高速度化、要求の多様化に伴い、これらの特性改良に対する研究が鋭意行われている。

本発明者らは電子受容性化合物に独自の工夫を組み入れることによつて記録材料の特性が大巾に向上する事を見出したものである。特に、後述す

るように、特定のエーテル化合物と併用することにより著るしくその特性が改善される。

#### (発明の目的)

従つて本発明の目的は発色性、生保存性および発色画像の安定性が良好で、しかもその他の具備すべき条件を満足した記録材料を提供することである。

#### (発明の構成)

本発明の目的は、無色染料が電子受容性化合物と接触して着色する現象を利用した記録材料に於て電子受容性化合物が微粒子状の高分子化合物である事を特徴とする記録材料を開発する事によつて達成された。

本発明における記録材料は高分子化合物からなる保護層を有していることが好ましい。

無色染料としては、ルイス酸又はプロトン酸などの電子受容性化合物によつて着色体を与える化合物があげられる。

無色染料としては、たとえば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フ

エノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクトム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアセン系化合物、スピロピラン系化合物など各種の化合物があげられる。

これら各種の無色染料について、たとえばフタリド類の具体例は米国再発行特許23024、米国特許3491111、同3491112、同3491116、同3509174、フルオラン類の具体例は米国特許3624107、同3627787、同3641011、同3662828、同3681390、同3920510、同3959571、スピロピラン類の具体例は米国特許3971808、ピリジン系およびピラジン系化合物類は米国特許3775424号、同3853869号、米国特許4246318号等あるいは米国特許4471074、同4544936、同4622565、などに開示されている無色染料が用いられる。

無色染料の一部を例示すれば、トリアリールメ

タン系化合物として、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、等があり、ジフェニルメタン系化合物としては、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等があり、キサンテン系化合物としては、ローダミン-B-アニリノラクトム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクトム、2-ジベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-2,4-ジメチルアニリノ-3-メチル-6-N-ヘキシルメチルアミ

ノフルオラン、2-オ-クロロアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクテルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、3,6-ジブトキシフルオラン、2-ブチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクテルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-p-ジメチルアミノアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-β-ピリジルエチルアミノフルオラン、2-フェニル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノチオフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-5-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-

ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノチオフルオラン、2-オ-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-オ-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-4', 5'-ジクロルフルオラン、2-オ-トルイジノ-3-メチル-6-N-メチルイソペンチルアミノ-4', 5'-ジメチルアミノジアザフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ア-ブトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン等がありチアジン系化合物としては、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等があり、スピロ系化合物としては、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、

3, 3'-ジクロロスピロジナフトチオピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等があり、二種以上併用することが望ましい。

更に、本発明者らが提唱している無色染料の単量体又は重合体を用いることもできる。

無色染料重合体はビニル、(メタ)アクリル、アリルなど重合性の官能基をもつ無色染料の共重合体をいう。

前述の官能基を有するトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオ-ラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物などの共重合体があげられる。

付加重合性基をもつ無色染料の好ましい例をあげれば次の通りである。

1) 2-p-ビニルベンゾイルアミノ-6-ジエ

チルアミノフルオラン

2) 2-p-(4'-ビニルベンゾイルアミノ)アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン

3) 2-p-(4'-ビニルベンジルアミノ)アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン

4) 2-ビニルベンジリデンアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン

5) 2-β-(p-ビニルベンゾイルアミノ)エチルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン

6) 2-β-(p-ビニルベンゾイルアミノエチルアミノ)エチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン

7) 2-p-ビニルベンゼンスルホニルアミノ-3-イソアミル-6-ジエチルアミノフルオラン

8) 2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-β-p-ビニルベンゾイルアミノエチル

アミノフルオラン

9) (p-ビニルベンゾイルアミノ)ベンゾイルロイコメチレンブルー

10) 4-ジエチルアミノフェニル-4'-N-エチル-N-ビニルベンジルアミノフェニルフタリド

11) 2-p-ビニルベンゾイルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル-2'-p-ビニルベンゾイルオキシ-4'-メチル-5'-アニリノフェニルフタリド

12) 2-p-ビニルフェニルウレイド-6-ジエチルアミノフルオラン

13) 2-p-ビニルアニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン

14) 2-アニリノ-4-γ-p-ビニルベンゾイルアミノブチル-6-ジエチルアミノフルオラン

15) 2-β-ヒドロキシ-γ-p-ビニルフェニルオキシプロピルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン

- 16) 3-(4-ジエチルアミノ-2-メタクリルオキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド
- 17) 3-[4-ジエチルアミノ-2-p-ビニルベンジルオキシフェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)(ジアザ)フタリド
- 18) 3-[4-ジエチルアミノ-2-(4-ビニルベンゾイルオキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド
- 19) 3-[4-ジエチルアミノ-2-(ビニルオキシエチルオキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド
- 20) 3-[4-ジエチルアミノ-2-( $\beta$ -アクリロキシエトキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド
- 21) 3-(4-ジブチルアミノ-2- $\beta$ -アクリル-2-ペンチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド
- 22) 3-(4-ジエチルアミノ-2-ビニルベンジルオキシフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド
- 23) 3-(4-ジエチルアミノ-2- $\beta$ ,  $\gamma$ -ジメタクリロキシプロポキシフェニル)-3-(1-エチル-2-フェニルインドール-3-イル)フタリド
- 24) 3-[4-ジエチルアミノ-2-( $\beta$ -アクリロキシプロピルオキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)4-アザフタリド
- 25) 3-[4-ジエチルアミノ-2-ビニルベンゼンスルホニルオキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド
- 26) 3-[4-ジエチルアミノ)-2-( $\beta$ -ビニルフェノキシ)フェニル]-3-(1-エチル-2-ペンチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド
- 27) 2-アクリルアミド-6-ジエチルアミノフルオラン
- 28) 2-アクリルアミノ-6-ジブチルアミノフルオラン
- 29) 2-アクリルアミノ-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン
- 30) 2-アクリルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン
- 31) 2-アクリルアミノ-3-メチル-6-ジエチルアミノチアフルオラン
- 32) 2-メタクリルアミノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン
- 33) 2-p-メタクリルアミノアニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン
- 34) 2-p-アクリルアミノアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン
- 35) 2- $\beta$ -アクリルアミノブチルアミノ-6-ジブチルアミノフルオラン
- 36) 2- $\beta$ -アクリルアミノプロピルアミノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン
- 37) 2-アニリノ-3- $\beta$ -アクリルアミノブチル-6-ジエチルアミノフルオラン
- 38) 2-p-クロロアニリノ-3- $\beta$ -メタクリルアミノプロピル-6-ジブチルアミノフルオラン
- 39) 2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-p-アクリルアミノアニリノフルオラン
- 40) 2-ジベンジルアミノ-6-N-アクリルアミノ-N-エチルフルオラン
- 41) 2-ヘキシルアミノ-6-N-メタクリルアミノブチル-N-メチルフルオラン
- 42) 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-N-エチル-N- $\beta$ -メタクリロキシエチルアミノフタリド
- 43) 3,3-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-6-N-エチル-N-ビニルベンジルアミノフェニルフタリド

44) 3,6-ビス- $\beta$ -メタクリロキシエトキシフルオラン

45) 3,6-ビス-p-ビニルベンジルオキシフルオラン

などがあげられる。

これらビニル基をもつ無色染料のノ種以上と他のビニル又はビニリデン基を有する単量体と共重合させると好都合である。たとえば、単量体としては、付加重合性基をもつアミド、エーテル、エステル又はアロマテイツクスなどがあげられる。ポリアミン、ポリオール、アミノアルコールなどとアリルハライド、(メタ)アクリル酸クロライド又は(メタ)アクリル酸エステルとの反応によるものなどは好ましい化合物である。

これらの量と種類又は組合せを選ぶことにより、粒径、溶解性、粘着性、分散安定性、発色性等を自由に制御することができる。しかし共重合させる場合には、酸性物質と接触して着色する発色剤成分が少くとも3モル%以上含有されるように配合することが好ましい。

リル酸2-エテルヘキシル、アクリルアミドプロパンスルホン酸カルシウム、ブチルメタクリレート、アクリル酸イソブチル、ジビニルトルエン、エチルセロソルブアクリレート、メタアリルメタクリレート、 $\alpha$ -シアノシンナモイロキシブチルメタクリレート、 $\beta$ -フェノキシエチルメタクリレート、トリエチレングリコールアリルエーテルアクリレートなどがあり、一種以上が選ばれる。

これらの中でも、少くとも一種はアクリルエステル又はメタクリルエステルであることが好ましい。

これらについては米国特許4623557、同3799915、同3874947、今井「機能性コーティング」日刊工業新聞社、などにも詳しく。

重合反応の手法としては、ラジカル重合、イオン重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、などが好ましい。

さらに詳細には、たとえば本発明で好ましいラジカル重合は、ラジカル開始剤により開始するこ

その様な共重合の相手の一例をあげれば、アクリルアミド、セロソルブアクリレート、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、イソブレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、アクリル酸オクチル、アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム、イソブチルメタクリレート、アクリル酸エチル、ジビニルベンゼン、ビニルジオキソラン、エピクロロヒドリン、アリルメタクリレート、シンナモイロキシエチルメタクリレート、ビニルベンゾフェノン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、クロロメチルステレン、メタアクリルアミド、セロソルブアクリレート、クロロステレン、メタクリル酸オレイル、メタアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノビニルカルバゾール、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 $\beta$ -フェニルウレイドエチルアクリレート、アク

とができる。過硫酸塩(一環元剤)、油性ないし水性のアゾ化合物、パーオキサイド、金属系触媒などを用いることができる。重合反応に際しては、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、加熱する場合には120°C以下、特に90°C以下が好ましい。

又、溶媒を用いる場合には、水、エステル、エーテル、ハライド、ケトン、アミド、アルコール等の極性溶媒、ハイドロカーボン、アロマテイツクス等の非極性溶媒を単独又は併用して用いることができる。

又、重合反応の際に、各種無色染料を共存させておき色相、発色効率を改良することも差し支えない。中でも、特に好ましいのは水系溶媒中でラジカル重合触媒により重合させたもの、その中でもラテックス重合により得られる共重合体である。

電子受容性化合物の微粒子状高分子化合物について述べる。

微粒子状とは3 $\mu$ 以下、特に1.5 $\mu$ 以下の粒径をもつものをいう。中でも0.5 $\mu$ 以下のもの

が好ましい。

特に好ましいのは乳化分散された微粒子状高分子化合物の場合であり、たとえば(1)一旦高分子化合物を合成したのち、溶剤を用いて水中に乳化分散する方法 (2) 水系媒体中で乳化重合により乳化分散物を得る方法などが利用できる。

高分子化合物の合成は前述した如く、(a)付加重合性基をもつ電子受容性化合物を他の単量体と共重合させる方法 (b) 反応性基をもつ高分子化合物に電子受容性化合物を結合させる方法などがある。

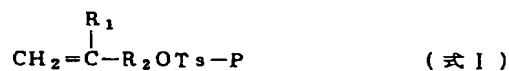
(a)の方法に用いられる電子受容性基をもつ単量体としては、付加重合性基とフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホ基などをもつ化合物特にフェノール類、サリチル酸類又はこれらの金属化合物との併用あるいは金属塩がある。

付加重合性電子受容性化合物はたとえば次の合成方法により得られる。

最も簡便には、水酸基をもつビニル化合物を一旦スルホネートに導いたのち水酸基、アミノ基又はカルボキシル基をもつ電子受容性化合物と反応

させるものである。

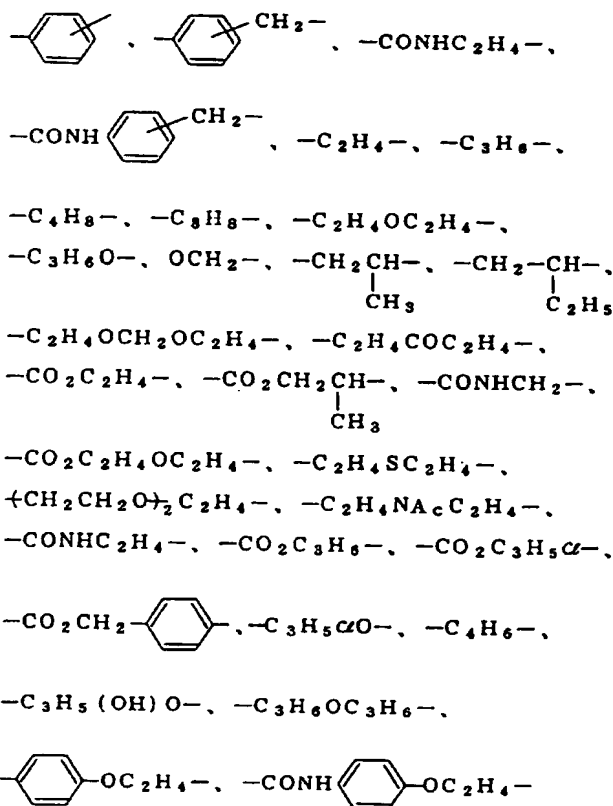
たとえばこの様な化合物は次の式で示される。



上式に於て  $\text{R}_1$  は水素原子、アルキル基、2価の  $\text{R}_2$  は炭素原子数16以下の基で飽和でも不飽和でも、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、アミド結合などを有していてもよい。

$\text{R}_2$  の好ましい例は、 $-\text{C}_n\text{H}_{2m}-$ 、 $-\text{X}-$ 、 $+\text{CH}_2-\underset{\text{R}_5}{\text{CHX}}+\text{CH}_2-\underset{\text{R}_5}{\text{CH}}+$ 、 $+\text{CH}_2+\text{CH}_2+$ 、 $-\text{X}-\text{C}_n\text{H}_{2m}-$ 、

などであり、 $\text{R}_5$  は  $\text{R}_3$  で説明した基たとえば、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、アリール基などを  $\text{X}$  は酸素原子、硫黄原子、アリーレン基、アルケニレン基、分岐アルキレン基、カルボニル基、 $-\text{OCOO}-$ 、アミド基、などから選ばれた基を、 $n$ 、 $m$  は0でないし、 $\ell$  の整数を示す。たとえば、

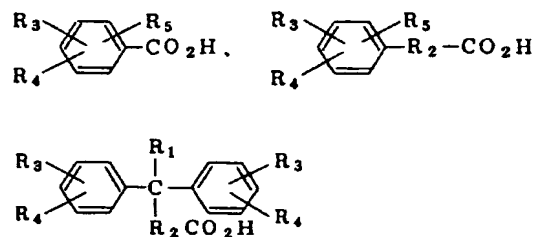


などは特に好ましい具体例である。特に炭素原子数7以下が合成上有利である。

$\text{R}_1$  の好ましい例は水素原子、メチル基である。

これら式Iで示される化合物は前述の如くフェノール性水酸基、又はカルボキシル基を有する化合物との反応により付加重合性電子受容性化合物に導くことができる。

フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する化合物はたとえば次式で示される。



上式中、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、アリールオキシ基、チオアルコキシ基、

アルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアミノ基、アシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アラキル基、カルボキシ基、スルホ基などから選ばれる。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>の少なくとも一方は水酸基又はカルボキシ基を示す。

その様な化合物の具体例を示せば、次の通りである。

ヒドロキシ安息香酸、ビスフェノールS、ビスフェノールA<sub>1</sub>C、p-カルボメトキシフェノール、p-カルボキシメチルチオフェノール、2,4-ジヒドロキシフェノキシ酢酸、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ジフェノール酸、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス-4-ヒドロキシフェニル酢酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、ヒドロキシクロロ安息香酸、サリチル酸、ヒドロキシナフトエ酸、4-ヒドロキシフェニルチオプロピオン酸、オルセリン酸、メルカプト安息香酸、ヒドロキシアニリノ酢酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル酢酸、ジヒドロキシナフトエ酸、フロログルシンカルボン酸、p-カルボ

メトキシ安息香酸、チオヒドロキノン、ベンゾイルレゾルシノール、4-カルボキシ-2-ベンゾトリアゾリルフェノール、ヒドロキシメチルフェノール、フェノールスルホン酸、フェノールスルホンアミド、クレゾールフタレイン、ナフトールスルホン酸、ヒドロキシスルホナフトエ酸、フェノールフタレイン、ヒドロキシフタル酸、フルオレッセイン、などがその一例である。

クロロメチルスチレン、 $\alpha$ -クロロ- $\gamma$ -メタクリロキシエチルアセテートなども前述のスルホネートと同様な反応条件でフェノール性水酸基、カルボキシ基をもつ電子受容性化合物と反応する。

塩基としては有機塩基、無機塩基たとえばジメチルアミノピリジン、ダブコ、ピリジン、ピラジン、トリエチルアミン、苛性加里、苛性ソーダ、ナトリウムメチラート、炭酸加里、炭酸ソーダ、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、マグネシア、などが利用できるが、中でも無機塩基、特にナトリウム又はカリウムの誘導体が良好な結果

を与える。特に炭酸加里は反応性、後処理の容易さ等の点で有利である。

しかも、この反応の際に極性溶剤が共存すると好ましい結果を与える。

前述した付加重合性基をもつスルホン酸エステルは、付加重合性基を有するアルコールと芳香族スルホンクロライド、好ましくはp-トルエンスルホンクロライドとの反応によつて好都合に合成される。一旦、芳香族スルホン酸エステルをとり出すことなく次の工程の反応に供することもできる。その場合にはアルカリとして、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物、炭酸塩、アルコールなどが有利であり、特に水酸化物の水溶液が有効である。

これらの塩基は反応により生ずるスルホン酸を中和するのに必要な量用いられる。好ましくはスルホン酸エステルに対して0.5ないし1.5倍量である。

極性溶剤としては、エーテル、カルボニル、スルホニル、ヒドロキシ、エステル、シアノ又はア

ミド等の親水性基を有する溶剤が好ましい。

たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロラクトン、N-メチルモルホリン、ジメチルアセトアミド、アクリロニトリル、N-メチルピロリドン、N-アセチルモルホリン、ヘキサメチルホスホルアミド、スルホラン、シクロヘキサノン等が好ましく、特に水溶性の溶剤は後処理の簡単さの点から好ましい。

これらの溶剤は固型分濃度が10%以上、好ましくは20%以上になるように用いられる。

又、少量の水を併用することも無機塩基、スルホン酸塩の溶解、着色物の副生防止の点から好ましい。更に、不活性ガス雰囲気下に反応を行うことも、液の着色防止の点から好ましい手法である。

又、反応に際して、クラウンエーテル、相間移動触媒、重合防止剤を使用することも差し支えない。

特に重合防止剤を0.005ないし0.1%程度併用すると好ましい。



又、系の反応温度を $110^{\circ}\text{C}$ 以下に制御することが好ましく、特に、スルホン化反応の工程を $70^{\circ}\text{C}$ 以下で行い、エステル化反応の工程を $60^{\circ}\text{C}$ 以上で行うことが望ましい。

又、通常の酸ハライドを用いる方法、エステル交換による方法などを利用することもできる。

本発明の手法により得られる化合物としては例えば次の化合物があげられる。1) スチレンスルホンアミノサリチル酸 2) ビニルベンジルオキシフタル酸 3)  $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛 4) ビニロキシエチルオキシ安息香酸 5)  $\beta$ -メタクリロキシエトキシサリチル酸 6)  $\beta$ -メタクリロキシエチルオルセリネート 7)  $\beta$ -メタクリロキシエトキシフエノール 8)  $\beta$ -メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート 9) ヒドロキスチレンスルホン酸-N-エチルアクリルアミド 10)  $\beta$ -メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート 11) メタクリロキシメチルフエノール 12) メタクリルアミドプロパンスルホン酸 13)  $\beta$

-メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン 14)  $\gamma$ -スチレンスルホンアミノ- $\beta$ -メタクリロキシプロパンカルボン酸 15)  $\gamma$ -アクリロキシプロピル- $\alpha$ -ヒドロキシエチルオキシサリチル酸 16)  $\beta$ -ヒドロキシエトキシカルボニルフエノール 17)  $\beta$ -メタクリロキシエチル-3,4-ジヒドロキシシナメート 18) 3,5-ジスチレンスルホン酸アミドフエノール 19) メタクリロキシエトキシフタル酸 20) メタクリル酸 21) メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸 22) 3- $\beta$ -メタクリロキシエトキシフエノール 23)  $\beta$ -メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート 24)  $\beta'$ -アクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート 25)  $\beta$ -メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸 26) N,N-ジ- $\beta$ -メタアクリロキシエチルアミノサリチル酸 27) N,N-ジ- $\beta$ -メタアクリロキシエチルアミノスルホンサリチル酸、28) 没食子酸- $\beta$ -メタクリロキシエチルエステル 29) 3-ク

ロ-4-ヒドロキシ安息香酸- $\beta$ -アクリロキシエチルアミド 30) ビニルベンジルオキシフタルイミド 31) p-ヒドロキシフエニル酢酸ビニルベンジルエステル 32) 3,5-ジ $\beta$ -メタクリロキシエトキシベンゼンスルホン酸 33) 3,5-ジ $\beta$ -メタクリロキシエトキシベンゼンスルホン酸亜鉛 34) トリメリット酸モノ- $\beta$ -メタクリロキシエチルエステル などやこれらの金属塩例えば亜鉛塩はとくに好ましい。

これらの電子受容性単量体の重合において更に1種以上他のビニル又はビニリデン基を1個又は複数個有する単量体と共重合させると好都合である。たとえば、単量体としては、前にも述べたが付加重合性基をもつアミド、ハライド、エーテル、エステル又はアロマティックスなどがあげられる。これらについては既にのべた単量体と同様な条件下で共重合させることができる。単官能単量体については先に述べた。

多官能単量体としてはたとえばポリアミン、ポリオール、アミノアルコールなどとアリルハライド、(メタ)アクリル酸クロライド又は(メタ)アクリル酸エステルとの反応によるものポリビニルベンゼンなどは好ましい化合物である。

たとえば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、 $\beta$ (メタ)アクリルアミドエチル(メタ)アクリレート、1,6-ジ(メタ)アクリルアミドヘキサン、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,3-ジ- $\beta$ (メタ)アクリロキシエトキシベンゼン、ポリエチレングリコールポリ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、などはその一例である。これらは重合体中に60重量%以下程度好ましくは10重量%以下で用いられる。これらの効果については先にのべた。

前述した如き重合反応における、乳化方法、脱気方法、反応温度制御、金属系触媒の取扱方法、重合反応終了後の後処理方法又得られた高分子化合物の精製法などについては通常の重合反応を参

考にして操作すると好都合である。たとえば、一般的な操作方法については、Sorensen “高分子合成実験法” 東京化学同人、1966に詳しい。

次に (b) 反応性基をもつ高分子化合物に電子受容性化合物を結合させ目的の高分子を得る方法について次に述べる。

反応性基をもつ高分子化合物を用いる方法は既にいくつかの分野で検討されており、たとえば光架橋性化合物を結合させる方法が良く知られている。そこで用いる素材を光架橋性化合物から電子受容性化合物に代えることにより、目的の電子受容性化合物を得ることができる。

たとえば、米国特許 2756143、2861057、3257664、3329664、3560465、3635720、3696072、3737319、3748131、3776737、3817876、などに無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル共重合体酸化物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、クロロメチルスチレン共重合体、ジアセトンアクリルアミド

共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート共重合体などを用いた反応例が示されている。

本発明の (b) の方法に好都合な電子受容性化合物は脂肪族性水酸基又は およびアミノ基をもつ電子受容性化合物、酸ハライド基をもつ電子受容性化合物、酢性基たとえばフェノール性水酸基又はカルボキシル基の組合せ又はこれらの基を1個以上有する電子受容性化合物などがある。

これらの一部については既に本発明者らが検討し、特許出願中である。

一方、前述の乳化分散について述べる。従来無色染料及び電子受容性化合物を記録材料に適用する場合には微分散物として用いられる。

これは、発色反応に寄与する素材の表面積を出来るだけ大きくし、無色染料と電子受容物の接触の頻度、機会を高め、記録材料を高感度化するための重要な技術である。通常は、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で10μ以下、好ましくは3μ以下の粒径にまで粉砕分散して用いる。

分散媒としては、一般に0.2ないし10%程度の濃度の水溶性高分子水溶液が用いられ、分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミルアトライタ等を用いて行われる。

ところが、これらのボール、サンド又はフリント石(flint stone)などのメディア(Media)を用いる分散方法には大きな欠点があった。

何故なら、分散微粒化していくためには、これらメディアとメディアの間隔を出来るだけ小さくする事が必須であり、負荷の増大、装置の巨大化、ハンドリングの煩雑さ、処理時間の経過によるメディアの摩耗などが不可避となるからである。

たとえば、サンドミルを用いて微粒化した電子受容性化合物分散液は次の如くして得られる。

微粒子のサンドを用いて、高速回転によりサンドとサンドおよび電子受容性化合物に衝撃を与え、これにより微粒子状に分散した水分散液が調製される。

従つて、分散液中には、サンド、電子受容性化

合物、微粒化物およびサンドの摩耗したものないしサンドのカケラなどが共存する。

これらの分散液から、目的物のみを得ようとするためには、特殊な分離操作が必要となり、工業的には採用しにくい。又、塗液中に、硬いサンドが混入することは非常に不都合である。ところが一方では、記録材料の素材の微粒化は高感度化の技術として重要である。

本発明の手法では、この様にメディアを用いた機械的な微分散工程を経ることなく、著るしく微粒化させた分散液が容易に得られるのも大きな特徴である。

乳化分散する方法については、(1)溶剤を用いて微粒子状に乳化分散するもの、(2)付加重合性素材を乳化重合せしめるもの、(3)ラテックスなどの乳化分散した高分子中に溶解せしめるものなどがあり、これらの手法それ自身は既に知られている。

(1)の溶剤を用いて微粒子状に乳化分散するものは、水溶性溶剤に溶解させた電子受容性化合物を保護コロイドの存在下、水中に添加し、激しい攪拌を

行つて乳化分散させるものであり、必要により少量の疎水性溶剤を併用することもできる。

水溶性溶剤としては、アルコール、エーテル、ケトン、ニトリルなどの極性基をもつ沸点 $150^{\circ}\text{C}$ 以下のものが好ましい。

疎水性溶剤としてはエステル、炭化水素、ハライドなどがある。

保護コロイド、界面活性剤についてはたとえば次のものからえらばれる。

保護コロイドとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチル又はプロピルセルロース、無水マレイン酸共重合体アルキルアミン塩、アクリルアミド共重合体カルボキシル化デンプンなどがある。

界面活性剤としては、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルフォスフェート塩、ポリオキシエチレンサルフェート塩等のごとき陰イオ

ン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアシルエステル等のごとき非イオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のごとき陽イオン性界面活性剤；あるいはポリビニルアルコール等のごとき水溶性ポリマー類の1種または2種以上を単独でまたは混合して使用でき、これらの中で特にHLB $10$ 以上の非イオン性界面活性剤がきわだつた安定性を持つエマルジョンをもたらす点において最も適している。

これらの界面活性剤は、無色染料及び又は電子受容性化合物に対し一般に $0.01$ 重量%から $20$ 重量%の範囲、特に好ましくは $0.05$ 重量%から $10$ 重量%の範囲で使用される。

(2)の付加重合性素材を乳化重合、ラテックス重合せしめる方法について次に述べる。

付加重合性電子受容性化合物が、フェノール性

水酸基などを有しており、ラジカル重合を抑制すると考えられるにも拘らず乳化重合でできること、乳化重合、Latex重合により、凝集することなく、通常の攪拌機を用いた乳化重合によつても、 $1\mu$ 以下の粒径の重合体を与えることは驚くべきことである。

付加重合性基をもつ電子受容性化合物とモノマーとを界面活性剤、保護コロイドの存在下、ラジカル重合触媒を用いて $\text{pH}11$ 以下好ましくは $\text{pH}9.5$ 以下で重合させることが肝要である。

$\text{pH}$ が $11$ を超えると、電子受容性化合物の水溶性が急激に増大し、乳化物が不安定となる。

又、界面活性剤、保護コロイドは $10^{-5}\text{wt}\%$  (対単量体重量)、好ましくは $10^{-3}\text{wt}\%$ 以上共存しないと、得られた乳化液の経時安定性が充分でない。

又、乳化重合にあつては、電子受容性化合物を $5\text{wt}\%$ 以上溶解する単量体および又は溶剤を使用することが好ましい。

共重合反応にあつては、固型分濃度は $5\text{wt}\%$

以上が好ましい。

先に述べた水溶性溶剤は、乳化重合に際しても有効である。

(メタ)アクリル酸エステル結合を有する付加重合性電子受容性化合物は、アクリル酸アミド型結合を有する高結晶性で難溶解性の単量体に比して、乳化分散しやすく、ハンドリングが著るしく容易であり、凝集しにくい特徴をもつ。

少量のアクリル酸又はメタクリル酸を併用することも分散安定性の向上に有効である。

又、前述した如く、共重合反応時又は記録材料用分散液調製時に、各種の電子受容性化合物を併用することもできる。

そのような電子受容性化合物としては、通常の公知の化合物たとえばフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土などがある。

たとえば4-ターシャリーブチルフェノール、4-フェニルフェノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、

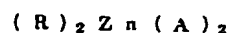
4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフエノール)、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-セカンダリーイソオクチリデンジフェノール、4-オクチルフェノール、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4-クロロフェニルフェノール、4, 4'-イソペンチリデンジフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルサルファイド、ビス-4'-ヒドロキシミルベンゼン、4, 4'-チオビス(6-ブチル-3-メチルフエノール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビニルベンジルオキシカルボニルフェノール、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2, 4, 4'-

ヒドロキシ-6-メチル安息香酸ベンジルエステル、ビス-4'-ヒドロキシフェニル酢酸アリル、ジトリルチオウレア、4, 4'-ジアセチルジフェニルチオウレア、3-フェニルサリチル酸、5-p- $\alpha$ -メチルベンジル- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、5-p-メトキシフェノキシエチルオキシサリチル酸、5-フェノキシエトキシサリチル酸、5-p-ベンジル- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、3-キシリル-5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1- $\alpha$ -エチルベンジル-3-ナフトエ酸、3, 5-ジシクロペンタジエニルサリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸 $\beta$ -フェノキシブチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸 $\delta$ -フェノキシブチルエステル、2, 4, 6-トリヒドロキシ安息香酸 $\beta$ -p-ブトキシフェノキシエチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸 $\beta$ -フェノキシエトキシエチルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸- $\beta$ -p-ブトキシフェノキシイソプロピルエステル、

トリヒドロキシジフェニルスルホン、1, 5-ビス-p-ヒドロキシフェニルペンタン、ビスフェノールSモノイソプロピルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸p-ブチルベンジルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸フェニルプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸フェネチル、4-ヒドロキシ安息香酸-p-フルオロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸-p-メトキシベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、4-ヒドロキシ-2', 4'-ジメチルジフェニルスルホン、 $\beta$ -フェネチルオルセリネート、シンナミルオルセリネート、オルセリン酸-o-クロロフェノキシエチルエステル、o-エチルフェノキシエチルオルセリネート、o-フェニルフェノキシエチルオリセリネート、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- $\beta$ -3'-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェノキシエチルエステル、没食子酸ステアリル、没食子酸2-エチルヘキシルアミド、4-N-ベンジルスルファモイルフェノール、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- $\beta$ -フェノキシエチルエステル、2, 4-ジ

2, 4-ジヒドロキシ安息香酸- $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシエチルエステル、チオジエタノールジ- $\beta$ -レゾルシネートオルセリン酸フェノキシブチルエーテル、 $\beta$ -レゾルシン酸-p-メトキシフェノキシエチルエーテル、オルセリン酸 $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシエチルエーテル、オルセリン酸 $\beta$ -o-メトキシフェノキシエチル、オルセリン酸- $\beta$ -p-メトキシフェノキシプロピルエステル、 $\beta$ -レゾルシン酸フェノキシエチルエーテル、 $\beta$ -レゾルシン酸 $\delta$ -p-メトキシフェノキシブチルエステル、フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、などのフェノール類の如き有機顔色剤さらにはこれら有機顔色剤と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、などの多価金属塩の酸性白土、活性白土、アタパルガイト、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、ロダン亜鉛、その錯体、塩化亜鉛、などの無機顔色剤がある。

又は次式で示される錯塩。



上式中Rはヘテロ原子を介して亜鉛イオンと結合して錯体を形成している単座又は多座の無色有機配位子を、AはSCN、CN又は、電子吸引性基を有する安息香酸アニオンを表わす。

Rで表わされる無色有機配位子のうち、ピリジン、イミダゾール、キノリン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾールまたはアンチピリン配位子が好ましく、これらはアルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基などで置換されていてもよい。又ビス体も好ましい。これらの有機配位子の中でも炭素原子数6以上好ましくは10以上が疎水性と油溶性向上の点で有利である。たとえばロダン亜鉛の2-ベンジルイミダゾール錯体、ベンゾイミダゾール錯体、2,3-ジメチル-1-p-エチルフェニル-3-ピラゾリン-5-オン錯体、1-フェニル-2-メチル-3-ベンジル-3-ピラゾリン-5-オン錯体、1-フェニル-2-メチル-3-(2-エチルヘキシル)-3-ピラゾリン-5-オン錯体、1-フェニル-2-メチル-3-イソプロピル-3-

ピラゾリン-5-オン錯体、1-フェニル-2,3-ジベンジル-ピラゾリン-5-オン錯体、1-フェニル-2-ベンジル-3-メチル-ピラゾリン-5-オン錯体、メチレンビスアンチピリン錯体、ラウリルイミダゾール錯体、等があげられる。

これらは2種以上用いてもよい。更にステアリン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ニッケルパーオキサイド、硝酸などの無機顔色剤、シウ酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸、パラタ-シヤリブテル安息香酸、フタル酸、没食子酸、などの一種以上と併用することもできる。

これらの電子受容性化合物の中でも、ビスフェノール類、サリチル酸誘導体金属塩特に亜鉛塩および又はロダン亜鉛錯体から選ばれた化合物の併用が本発明において特に有用である。

これらについては英国特許1018793、2166882、2165953、2162650、2156535、2154014などに詳しい。

このような種々の手段による本発明の電子受容性化合物重合体はフェノール性水酸基などの生理活性基、皮膚刺激性基(たとえばフェノール類、クレゾール類のそれについては既に良く知られている)をもつにも拘らず、重合体化しているために、その特性が著るしく低減している事も実に予想外のことである。

乳化分散した電子受容性化合物重合体は、無色染料と接触して堅牢性の高い発色体を与える。

従つて、感熱紙、感圧紙、感光感圧紙、通電記録紙あるいは熱転写紙など種々の記録材料に応用できる有用な乳化分散液である。

感熱紙に用いる場合には、たとえば乳化重合法により微粒子状に重合した電子受容性化合物が無色染料とバインダーと共に支持体上に塗設され、記録材料を形成する。

使用される無色染料と電子受容性化合物重合体の比は、重量比で1:10から1:0.1の間が好ましく、さらには1:5から2:3の間が特に好ましい。その際更に芳香族エーテル化合物たと

えば特開昭58-57989、同58-87094、英国特許2165953に開示されている芳香族のアルキル又は置換アルキルエーテルを併用してもよい。その様なエーテル化合物の例としてはフェノキシエチルビフェニルエーテル、フェネチルビフェニル、ベンジルオキシナフタレン、ベンジルビフェニル、ジ-m-トリルオキシエタン、 $\beta$ -フェノキシエトキシアニソール、1-フェノキシ-2-p-エチルフェノキシエタン、ビス- $\beta$ -(p-メトキシフェノキシ)エトキシメタン、1-トリルオキシ-2-p-メチルフェノキシエタン、1,2-ジフェノキシエタン、1,4-ジフェノキシブタン、ビス- $\beta$ -(p-メトキシフェノキシ)エチルエーテル、1-フェノキシ-2-p-クロロフェノキシエタン、1-4'-メチルフェノキシ-2-4"-フルオロフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-p-メトキシフェニルチオエーテル、1,2-ビス-p-メトキシフェニルチオエーテル、1-トリルオキシ-2-p-メトキシフェニルチオエーテル、ヒドロキシナフト

エ酸フェニル、フェノキシプロピオン酸アミド、  
 p-キシリレンジオール、ステアリルフェニルウ  
 レア、 $\beta$ -ナフトキシ酢酸- $\beta'$ -フェノキシエ  
 テルエステル、フェノキシ酢酸アニリド、フェノ  
 キシ酢酸ベンジルアミド、ノートリルオキシ-2  
 -p-メトキシフェニルチオエーテル、ステアリン  
 酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ステ  
 アリン酸アニシド、ステアリン酸アニリド、ステ  
 アリルウレアなどの化合物を併用することが好ま  
 しい。これらは無色染料と同時又は電子受容性化  
 合物と同時に微分散して用いられる。これらの使  
 用量は、電子受容性化合物に対し、300%以下  
 の重量比で添加され、特に10%以上150%以  
 下が好ましい。

このようにして得られた塗液には、さらに、種  
 々の要求を満たすために添加剤が加えられる。

添加剤の例としては記録時の記録ヘッドの汚れ  
 を防止するために、バインダー中に無機顔料、ポ  
 リウレファイラー等の吸油性物質を分散させてお  
 くことが行われ、さらにヘッドに対する離型性を

金属石ケンとしては、高級脂肪酸多価金属塩、  
 即ち、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニ  
 ウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛  
 等があげられる。

ヒンダードフェノール類としてはフェノール性  
 水酸基の隣接位に bulky な基を少くとも1個有  
 する化合物たとえば、ポリブチル化ビスフェノー  
 ルA、1,1,3-トリス-3-tert-ブチル-4-  
 -ヒドロキシ-6-メチルフェニルブタンなどが  
 あげられる。

これらは、バインダー中に分散して塗布される。  
 バインダーとしては水溶性のものが一般的であり、  
 ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロ  
 ース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロ  
 ルヒドリン変性ポリアミド、エチレン-無水マレ  
 イン酸共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重  
 合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、  
 ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロ  
 ール変性ポリアクリルアミド、デンブレン誘導体、  
 カゼイン、ゼラチン等があげられる。またこれら

高めるために脂肪酸、金属石ケンなどが添加され  
 る。従つて一般には、発色に直接寄与する無色染  
 料、電子受容性化合物の他に、顔料、ワックス、  
 帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、螢  
 光染料、界面活性剤などの添加剤が支持体上に塗  
 布され、記録材料が構成されることになる。

具体的には、顔料としてのカオリン、焼成カオ  
 リン、タルク、酸化亜鉛、非晶質シリカ、炭酸カ  
 ルシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウ  
 ム、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸  
 化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウ  
 ム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリ  
 ンファイラー、ポリエチレンパーティクル、セルロ  
 ースファイラー等粒径0.1ないし15 $\mu$ のものか  
 ら選ばれる。

ワックス類としては、パラフィンワックス、カ  
 ルボキシ変性パラフィンワックス、カルナウパロ  
 ウワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポ  
 リエチレンワックスの他、高級脂肪酸エステル等  
 があげられる。

のバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤  
 (ゲル化剤、架橋剤)を加えたり、疎水性ポリマ  
 ーのエマルジョン、具体的には、ステレン-ブタ  
 ジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジ  
 ヨン等を加えることもできる。

塗布層表面に、耐薬品性、耐スクラッチ性を持  
 たせるために、高分子化合物からなる層を設ける  
 ことが好ましい。その時、無機顔料、ゲル化剤と  
 併用して0.2~10 $\mu$ 程度、好ましくは2~5  
 $\mu$ 程度の層とすることが望ましい。そのような材  
 料としては、既に検討されておりたとえば次の如  
 き高分子化合物がある。

ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルデン  
 ブンあるいはエポキシ変性ポリアクリルアミドア  
 セトアセチル変性ポリビニルアルコール、ポリウ  
 レタン、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ポリ  
 ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート変性物、  
 アセトアセチル変性ポリヒドロキシエチル(メタ)  
 アクリレート-ブチルメタクリレート共重合物、  
 ポリアクリル酸グリオキザール変性物、カゼイン、

ポリビニルピロリドン、ステレンーブタジエンラテックス、ポリビニルアルコール／アクリルアミド／アクリロニトリル共重合体、カルボキシメチルセルローズグリオキサール変性物、ヒドロキシエチルセルローズアセトアセチル変性物など。

たとえば水溶性高分子－架橋剤－顔料の例としてポリビニルアルコール／硼酸又はメチロール化合物／コロイダルシリカ、アセトアセチル変性PVA／メチロール化合物／カオリン、ポリアクリル酸グリオキサール変性物／ポリアクリルアミドエビクロルヒドリン変性物／コロイダルシリカ、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール／ステレンーブタジエンラテックス／コロイダルシリカ、ステレンーブタジエンラテックス／カゼイン／メチロール化合物／尿素ホルマリン樹脂、カルボキシ変性PVA／尿素ホルマリン樹脂／非晶質シリカなどが好ましい。あるいは又ポリエチレンフィルム、ポリアセトニトリルフィルムなどの如き透明樹脂層をラミネート又はプラズマ重合あるいはスパッタリングなどの手法により0.1ないし10μ程

00457、同2800458に記載された親水性コロイドゾルのコアセルベーションを利用した方法、英国特許867797、同950443、同989264、同1091076などに記載された界面重合法あるいは米国特許3103404に記載された手法、などがある。

一般には、無色染料を単独又は混合して、溶媒（アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィンなどの合成油；木綿油、ヒマシ油などの植物油；動物油；鉱物油或いはこれらの混合物など）に溶解し、これをマイクロカプセル中に含有させた後、紙、上質紙、プラスチックシート、樹脂コーテッド紙などの透明又は不透明の平滑な支持体に塗布することにより発色剤シートをうる。

また電子受容性化合物を単独又は混合してあるいは他の電子受容性化合物と共に、ステレンーブタジエンラテックス、ポリビニルアルコールの如きバインダー中に分散させ、後述する顔料ととも

度設けることもできる。

塗液は原紙、上質紙、透明プラスチックフィルム、ラミネート紙、アート紙、アルミ箔又は合成紙好ましくは中性紙上に塗布される。透明プラスチックフィルムを用いる場合には30～150μ程度のもものが好ましく、特に2軸延伸熱固定したポリエチレンテレフタレートがハンドリング、透明性の上ですぐれている。

一般に塗布量は、固形分として2～10g/m<sup>2</sup>程度用いられる。

感圧紙に用いる場合には、米国特許2505470、同2505471、同2505489、同2548366、同2712507、同2730456、同2730457、同3103404、同3418250、同4010038などの先行特許などに記載されているように種々の形態をとりうる。最も一般的には無色染料および電子受容性化合物を別々に含有する少なくとも一対のシートから成るものである。

カプセルの製造方法については、米国特許28

に紙、プラスチックシート、樹脂コーテッド紙などの支持体に塗布することにより顔色剤シートを得る。無色染料および電子受容性化合物の使用量は所望の塗布厚、感圧複写紙の形態、カプセルの製法、その他の条件によるのでその条件に応じて適宜選べばよい。

通電感熱紙は例えば特開昭49-11344、同50-48930などに記載の方法によつて製造される。一般に、導電物質、本発明の無色染料および電子受容性化合物をバインダーと共に分散した塗液を紙などの支持体に塗布するか、支持体に導電物質を塗布して導電層を形成し、その上に無色染料、電子受容性物質およびバインダーを分散した塗液を塗布することによつて通電感熱紙は製造される。なお、先に述べた熱可融性物質を併用して、感度を向上させることもできる。

感光感圧紙は例えば特開昭57-179836などに記載の方法によつて製造される。一般に、沃臭化銀、臭化銀、ペヘン酸銀、ミヒラーズケトン、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体な

どの光重合開始剤と多官能モノマーたとえばポリアリル化物、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミドなどの架橋剤が無色染料および場合により溶剤と共にポリエーテルウレタン、ポリウレタなどの合成樹脂壁カプセル中に封入される。像露光されたのち未露光部の無色染料を利用し顕色剤と接触させて着色させるものであり、本発明者らにより開発されている。

支持体に塗布するに際しては、PVA又はラテックスの如きバインダー、微粒子の如き保護剤などが用いられる。又、従来より記録系に用いられる種々の添加剤、バインダー、酸化防止剤、スマッジ防止剤、界面活性剤又は塗布方法、使用方法等はよく知られており、米国特許2711375、同3625736、英国特許1232347、特開昭50-44012、同50-50112、同50-127718、同50-30615、米国特許3836383、同3846331などに開示があり、それらの手法も利用できる。

たとえば塗布は記録層も保護層も、エアナイフ、

バー、ロール、ブレード、カーテンなどの手法により、逐時的ないし同時に行われる。

保護層により、記録時のステイツキングや熱ヘッドへのカス付着あるいはブリードなどを防止できる利点もある。

従つて、堅牢性の高い画像を与える本発明の記録材料は保存性、安定性、改ざん防止性を要求される用途に好適である。

たとえば、自動券売機用記録材料、回数券、定期券、POS用ラベル用紙、磁気券紙、などに極めて有効である。

ラベルシートの場合には、記録層の反対の面に接着剤層を介して剝離台紙を貼りつければよく、磁気券紙の場合には、強磁性体と結着剤とからなる磁気記録層を設ければよい。

記録材料のハンドリング、形態などについては感熱紙、感圧紙、感光感圧紙の分野で知られている。それら、たとえばOLS2228581、同2110854、特公昭52-20142、特開昭57-179836、同60-123556な

どに記載されている種々の態様をとりうる。あるいは記録に先立つて、予熱、調湿あるいは塗布紙の延伸などの操作を加えることもできる。

更に又米国特許2505470、同2505471、同2505489、同2548366、同2712507、同2730456、同2730457、同3103404、同3418250、同4010038などに記載されているように種々の形態をとりうる。

#### (発明の実施例)

以下に実施例を示すが、本発明は、この実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例1

三つ口フラスコに、温度計、攪拌棒、冷却器窒素導入管および滴下ロートをつけ、2%ポリビニルアルコール250mlを加えた。

2-エチルヘキシルアクリレート5g、2-メタクリロキシエチル-β-レゾルシネート5g、ブテングリコールジメタクリレート0.02gをエタノール30mlとアセトニトリル10mlに溶

解した液を、激しい攪拌下、窒素ガスを通じながら徐々に添加し乳化した。固型分に対し1wt%になるように過硫酸アンモニウムを添加し、70°C〜75°Cに6時間保持した。

重合反応中に殆ど全ての溶媒は系外に除去された。

こうして重合性電子受容性化合物と単量体の乳化共重合体分散液が得られた。

粒子径は85nmであつた。

これを乳化分散液(A)という。

一方、3-(4-ジエチルアミノ-2-β-メタクリロキシエトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド0.5g、クリスタルグアイオレットラクトン0.5gを3.5%ポリビニルアルコール(ケン化度99%、重合度1000)水溶液25gとともにサンドミルを用いて平均粒径2μmに分散した。

これを分散液(B)という。

β-ローメトキシフェノキシエチルオキシサリチル酸8g、酸化亜鉛10gおよび1-フェノキ



シ-2- $\rho$ -エチルフェノキシエタン/3gおよび/、/、3-トリス-2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-1-ブチルフェニルブタン0.1gを5%ポリビニルアルコール水溶液60gとともに一昼夜分散した。

これを分散液(C)という。

乳化分散液(A)、(B)、(C)が固型分比で1.5:1:0.5になるようによく混合した。更にジョージアカオリン/5g、微粒子シリカ6gを添加してよく分散させ、さらにパラフィンワックスエマルジョン5%分散液(中京油脂セロゾル4428)4gの混合液を固型分で3.5になるように加えて塗液とした。

塗液は45g/m<sup>2</sup>の坪量を有する中性紙上に固形分塗布量として5.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。更に次の表面保護層分散液(E)又は(F)を2μ厚になるように塗布し60°Cで1分間乾燥の後、線圧60kg W/cmでスーパーキャレンダーをかけ塗布紙を得た。

・表面保護層分散液(E)

#### 実施例2

実施例1の重合体の合成に用いた2-エチルヘキシルアクリレートをイソブチルメタクリレートに代え、過硫酸アンモニウムを過硫酸カリウムに代えた他は同様にして重合体分散液を得た。

無色染料分散液は次の如くして調製した。

2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-プロピルアミノフルオラン2g、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン2gのそれぞれを3.5%ポリビニルアルコール(ケン価度99%、重合度1000)水溶液25gとともにサンドミルを用いて平均粒径2μに分散した。これらを固型分比で2:1になるように充分混合し、分散液(C)を実施例1と同様に添加した。

塗液は中性紙上に炭酸カルシウムを塗設した上質紙上に6g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、更に、保護層を設け実施例1と同様に乾燥した。

実施例1の手法に従って発色させたところ鮮明な黒色画像を与え、反射濃度は0.9以上であ

10%ポリビニルアルコール水溶液200部、ポリアクリル酸のグリオキザール変性体(アクリル酸とグリオキザールのモル比1/2)の20%水溶液10部、ポリアクリルアミドのエピクロルヒドリン変性体(カイメン557H)の12%水溶液10部、微細炭酸カルシウム30部、水600mlを用いてボールミルで微分散した液。

・表面保護層分散液(F)

ポリビニルアルコールアセトアセチル変性物(日本合成化学、ゴーセハイマーZ-200)10%水溶液1000部、炭酸カルシウム(ブリリアント15)250部を水500mlと微分散した液。

いずれの塗布紙ともに、フアクシミリにより、加熱エネルギー35mJ/m<sup>2</sup>で加熱発色させ発色濃度を求めたところ、マクベス反射濃度計で0.9を示した。

得られた記録材料は生保存中のカブリがなく、経時安定性がすぐれていた。一方、得られた発色画像は鮮明で薬品に対し良好な耐性を示した。

つた。

この黒色像は鮮明で、油脂や日光にあてても変色あるいは退色が著るしくすぐれていた。

#### 実施例3

実施例2の塗液の、ジョージアカオリンを1/20にし、支持体として下塗り透明ポリエチレンテレフタレート75μ品を用いた他は同様にして画像を得た。

得られた画像はオーバーヘッド用原稿として有効であつた。

#### 実施例4

かきまぜ機温度計をつけた三つ口フラスコに250mlの水を入れ、これにブチルアクリレート5g、3-(4-ジエチルアミノ-2-β-メタクリロキシエトキシフェニル)-3-(1-オクタール-2-メチルインドール-3-イル)フタリド5gをエタノール45mlに溶解した液を添加し乳化分散した。乳化剤としては1gのメチルオイルタウレートを用いた。これに、窒素ガスを導入しながら、激しい攪拌下に1wt%のラジカル重合

開始剤  $K_2S_2O_8$  を添加し、 $65 \sim 70^\circ C$  に4時間保持した。重合反応中にエタノールは系外に除去された。

こうして、重合性無色染料と単量体の乳化共重合体分散液が得られた。なお粒子径は  $8 \mu m$  であつた。

これを乳化液 (D) とする。

減圧下に濃縮し、固型分濃度を  $10 \text{ wt} \%$  とした。

これに乳化分散液 (A) を固型分比が  $1:1.7$  になるようによく混合した。

ついで、合成炭酸カルシウム、非晶質シリカおよびステアリン酸亜鉛がそれぞれ固型分で  $1.5$  部  $0.5$  部および  $0.2$  部になるように添加しよくかき混ぜた。

この液を、中性紙上に  $6 \text{ g/m}^2$  になるように微細炭酸カルシウムが塗布された平滑面に  $5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

実施例1と同様にフアクシミリにより加熱発色させたとこ鮮明な青色像を与えた。

#### 実施例5

実施例4の電子受容性共重合体組成を2-エチルヘキシルアクリレート  $3 \text{ g}$ 、アクリル酸  $1 \text{ g}$ 、2-メタクリロキシエチル- $\beta$ -レゾルシネート  $3 \text{ g}$ 、レゾルシン酸- $\beta$ -メタクリロキシエチルエーテル  $2 \text{ g}$ 、ジビニルベンゼン  $0.01 \text{ g}$  とした他は同様にして塗布紙を得、実施例1と同様に発色画像を得た。

実施例4で得たより、より鮮明な青色画像であり、耐性もすぐれていた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社